

0724249-1

На правах рукописи

Наумкина Наталья Ивановна

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ
АНАЛИЗ ПО НАЛОЖЕННЫМ РЕФЛЕКСАМ
НА ПРИМЕРЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ И КРЕМНИСТЫХ ПОРОД**

Специальность 25.00.05
минералогия и кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Казань, 2001

A stylized handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke.

0 724241-1



Работа выполнена в лаборатории рентгеноструктурного анализа
Центрального научно-исследовательского института геологии неруд-
ных полезных ископаемых МПР РФ.

Научные руководители:

канд. геол.-минер. наук, Т.З.Лыгина,
ЦНИИгеолнеруд
канд. геол.-минер. наук, Г.А.Кринари,
Казанский государственный университет

Официальные оппоненты:

доктор геол.-минер. наук, В.Т.Дубинчук,
ВИМС
канд. геол.-минер. наук, В.П.Морозов,
Казанский государственный университет

Ведущая организация: ГУП «Центргеология», Москва

Защита состоится «9» ноября 2001 г. в 14³⁰ час. в ауд. 34
на заседании специализированного совета Д212.081.09
по защите диссертации присуждению ученой степени кандидата геоло-
го-минералогических наук при Казанском государственном универси-
тете.

Адрес: Казань, 420008, ул.Кремлевская, 4/5, КГУ, Геологический
факультет

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке КГУ.

Автореферат разослан «9» октября 2001 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета

Р.Р.Хасанов

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000877604

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Минерально-сырьевые ресурсы являются материальной основой процветания общества. Развитие отрасли неметаллических полезных ископаемых идет по пути постоянного вовлечения в сферу народнохозяйственной деятельности новых и нетрадиционных видов сырья. Это связано с истощением природных ресурсов богатых, традиционно используемых для нужд народного хозяйства видов минерального сырья, а также с развитием новых отраслей и появлением современных композиционных материалов (стеклокерамика, сорбенты, пигменты, огнеупоры и т.д.). В настоящее время общее число нерудных видов минерального сырья превысило 170 [Романович В.Ф., 1986, Петров В.П., 1963 г, Ведерников Н.Н., 1998]. Важное значение приобретают вопросы комплексного использования природных ресурсов, их максимально полной переработки, утилизации отходов и отвалов горных и перерабатывающих нерудное сырье предприятий.

Качество неметаллических полезных ископаемых во многом обуславливается их минеральным составом, для изучения которого используется широкий спектр методов [Гинзбург А.И., 1985, Сидоренко Г.А., 1999]. К наиболее используемому и развиваемому относится рентгенофазовый анализ (РФА) [Пушаровский Д.Ю., 2000]. Однако изучение каждого объекта рентгенографическим методом зачастую требует разработки новых методик и приемов. Учитывая то обстоятельство, что почти все лаборатории отрасли оснащены рентгеновскими установками и постоянно развивается техническое оборудование и программное обеспечение, создание новых методических приемов изучения фазового состава сырья является актуальной задачей.

Цеолитсодержащие и кремнистые породы (ЦСП и КП) относятся к наиболее востребованным видам неметаллических полезных ископаемых (НПИ). В последние годы на территории Среднего Поволжья открыты месторождения и проявления сорбционного сырья нового типа, представляющего собой осадочные цеолит-кремнистые и цеолит-мергелистые породы. Они используются в качестве адсорбентов, биостимуляторов, осушителей, гидравлических и кондиционирующих добавок, стекольного, теплоизоляционного сырья и др. ГОСТами и ТУ предъявляются жесткие требования к минеральному составу, в частности по соотношению основных компонентов. Компонентами, обладающими высокими сорбционными свойствами, в этих породах являются цеолитовый минерал группы гейландита-клиноптилолита, кремнистые опал-кristобалит-тридимитовые фазы (ОКТ-фазы) и глинистые минералы группы монтмориллонита.

Для ЦСП важным показателем качества является содержание собственно цеолита, каркасная структура которого определяет, в частности, его высокие сорбционные свойства. В состав бедных цеолитовых руд (содержание клиноптилолита 10-40%) входят глинистые, опал-кristобалит-тирдимитовые минералы, дающие свой вклад в совокупность полезных характеристик. Результаты технологических испытаний показывают, что такие ЦСП можно эффективно использовать в большинстве крупнотоннажных направлений - в

качестве мелиорантов почв, для охраны окружающей среды, при производстве строительных материалов и в некоторых других отраслях вместо более дорогого высококачественного цеолитового сырья [Дистанов У.Г., Филько А.С., 1990 г, Аблямитов П.О., 1999]. Однако, до сих пор эти типы ЦСП изучены недостаточно. Требуется дальнейшие работы по разработке новых методов их анализа и оценки качества данного вида сырья на всех стадиях ГРР.

Другой вид НПИ - осадочные тонкодисперсные кремнистые породы (опоки, трепела, диатомиты) также являются минеральным сырьем многоцелевого назначения вследствие большого содержания активной кремниевой кислоты, высокой удельной поверхности, тонкой пористости и других особенностей состава и структуры [Дистанов У.Г., 1976 г]. Основу кремнистых пород составляют низкотемпературные ОКТ-фазы - сложная композиция кристобалитовых, тридимитовых фрагментов и включений квазириентгеноаморфных масс кремнезема типа опала [Вяхирев Н.П., 1982, Florke O.W., 1971, 1972, 1975, Hoffman W., 1964, Fleming J.E., 1960]. Кроме этих минералов, в состав может входить кварц, гидрослюда, полевой шпат, кальцит, являющиеся инертными или снижающими полезные свойства этих пород. Кремнистые породы используются в качестве гидравлического, строительного, теплоизоляционного, адсорбционного, стекольного сырья, а также как различные наполнители, осушители, кондиционирующие материалы и т.д.

Основным методом определения минеральных фаз, составляющих вышеперечисленные породы, является рентгенографический фазовый анализ, позволяющий учитывать сложность качественной диагностики кремнистых фаз из-за преобладания скрытокристаллических SiO_2 -образований, наличия полиморфных и переходных модификаций кремнезема. Традиционные методы оптической микроскопии и химического анализа в данном случае малоэффективны: первый в силу высокой дисперсности составляющих компонентов (размеры кристаллитов равны первым единицам мкм), второй - из-за близости химического состава оксидов кремния и силикатов с высоким содержанием кремнезема.

Применение стандартных методик рентгенографического количественного фазового анализа (РКФА), основанных как правило на расчетах по аналитическим пикам одиночных рефлексов фаз [Методические указания НСАМ № 21, Инструкция НСОММИ № 3-РТ], т.е. рефлексов, свободных от наложения, при изучении ЦСП и КП не дают достоверной информации и могут быть использованы для изучения цеолитовых руд с высоким содержанием (более 50 %) цеолитовой фазы и кремнистых пород с преимущественным содержанием кристаллических фаз. Таким образом разработка методик, позволяющих определение низких концентраций и сложного фазового состава вышеперечисленных объектов является актуальной и важной задачей.

Цель работы: Разработка комплекса методического и программного обеспечения рентгенографического количественного фазового анализа сложных высокодисперсных систем на примере ЦСП и КП.

Основные задачи исследования сводились к следующим:

- анализ основных факторов, влияющих на проведение рентгенографического количественного анализа сложных поликомпонентных систем НПИ и разработка алгоритма для ЭВМ с учетом этих факторов;
- выбор оптимальных и достоверных приемов разложения информативного дифракционного профиля (мультиплета), позволяющих оценить полный фазовый состав кремнистых и бедных цеолитсодержащих пород с содержанием собственно цеолита группы гейландит-клиноптилолит не более 5 - 40 %;
- моделирование теоретических рентгеновских профилей различных структурных типов кремнезема и сопоставление их с дифракционными картинами реальных природных объектов;
- апробация методических приемов на природных образцах;
- метрологическая оценка рентгеновских методик количественного определения минеральных фаз;

Научная новизна работы. В диссертационной работе:

- разработан новый способ количественного рентгеновского фазового анализа поликомпонентных ЦСП, защищенный патентом на изобретение № 2088907. Фазовый минеральный состав оценивается по интегральным интенсивностям, полученных с помощью метода разложения мультиплета в пределах небольшого углового интервала ($18 - 25^\circ 2\theta$ медного излучения), в котором проявляются линии всех составляющих компонент;
- впервые разработаны методические основы количественного рентгенографического анализа и создано программное обеспечение RKFA-SM10, позволяющие в графическом режиме провести оценку соотношений полиморфных модификаций кремнезема в природных объектах, представляющих собой непрерывный ряд от рентгеноаморфной (РАМ) до кристаллической фазы (РАМ-опал-кristобалит-тридимит-кварц);

Практическая значимость.

Разработанные для отечественного серийного рентгенодифракционного оборудования методики РКФА цеолитсодержащих и кремнистых пород и созданное программное обеспечение позволяют:

- повысить экспрессность и воспроизводимость массовых анализов;
- проводить количественное определение всех входящих фаз одномоментно, включая РАМ-фазу, в дисперсных системах ЦСП и КП при массовом анализе;
- определять структурную разновидность ОКТ-фазы при рядовом анализе.

Созданы программы RKFA-MC2 для автоматизации расчетов РКФА с учетом коэффициентов массового поглощения входящих в пробу фаз и RKFA-SM10 для графического построения суммарного дифракционного профиля природных объектов, используя как теоретические, так и реальные эталонные рентгенограммы.

Результаты, полученные при рентгенографических исследованиях природных образцов цеолитсодержащих и кремнистых пород позволили сформулировать следующие **защищаемые положения**:

1. Определение количественного соотношения всех присутствующих минеральных фаз в сложных поликомпонентных системах цеолитсодержащих пород возможно с использованием метода рентгенографического фазового анализа путем разложения мультиплета характеристических отражений в угловом интервале $18 \div 25^\circ 2\theta$ медного излучения.

2. Количественное определение минеральных фаз в кремнистых породах решается приемами профильного Ритвельд-анализа. Разработанные методические приемы и созданное программное обеспечение RKFA-SM10 служит основой метрологически аттестованной отраслевой инструкции, позволяющей получить достоверные данные при подсчете запасов месторождений цеолитсодержащих и кремнистых пород.

3. В природных образцах кремнистых пород установлены 5 типов дифракционных профилей, соответствующих определенным соотношениям структурных форм кремнезема (квазикристаллических и кристаллических) и характеризующих их полезные свойства в различных направлениях использования.

4. Разработаны методические приемы, позволяющие количественно оценить содержание рентгеноаморфной фазы по данным рядового рентгенографического анализа в кремнистых и цеолитсодержащих породах.

Методы исследования: Порошковый рентгенографический анализ с привлечением данных химического анализа, математического аппарата полнопрофильного анализа и технологических испытаний.

Объекты исследования: Цеолитсодержащие и кремнистые породы различных типов из месторождений республик Татарстан, Мордовия, различных областей Российской Федерации, а также Украины и Казахстана.

Всего в ходе выполнения работы **было изучено порядка 1000 образцов**.

Достоверность исследования подтверждается обоснованным выбором методов исследования, большим объемом выполненных аналитических работ, воспроизводимостью результатов, межметодным и межлабораторным контролем.

Апробация работы. Материалы положенные в основу диссертации использованы в практике поисково-оценочных работ геологических организаций республики Татарстан. Разработанные методические инструкции утверждены отраслевым Советом по минералогическим методам исследований и внедрены в практику работы лабораторной службы геологической отрасли. Основные результаты диссертационной работы были доложены на Всероссийских совещаниях «Проблемы геологии твердых полезных ископаемых Поволжско-

го региона» (г.Казань, 1994 и 1997гг), на международной конференции "Powder diffraction and Crystal Chemistry" (г.Санкт-Петербург, 1994 г) и обсуждены на международном семинаре ICDD-Baltica (г.Санкт-Петербург, 2000г).

По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, в которых отражены защищаемые положения.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы включает 102 страницы машинописного текста, 15 рисунков, 24 таблиц, список литературы содержит 118 отечественных и иностранных наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформированы цель и задачи, показана новизна полученных результатов, определена практическая ценность работы и изложены основные защищаемые положения, полученные в результате проведенного исследования.

В главе 1. «Изучение минерального состава неметаллических полезных ископаемых» рассмотрены основы, общие принципы качественного и количественного фазового анализа НПИ, указаны требования к методам фазового анализа минерального сырья (в том числе необходимость использования стандартных образцов фазового состава (СОФС) и стандартных образцов предприятия (СОП) для целей количественного фазового анализа (КФА), метрологической аттестации разрабатываемых методик), приведены источники погрешностей и ограничения проведения КФА НПИ на примере рентгенографического анализа.

Фазовый анализ является основой идентификации минералов, определения соотношений или абсолютного содержания минералов в исследуемом сырье. Полученная информация лежит в основе генетической классификации горных пород, типизации руд, минералоготехнологического картирования месторождений, обосновывает пути переработки руды, обеспечивает разработку безотходных технологий и т.п. [Сидоренко Г.А., 1999]. К выполнению качественного фазового анализа НПИ привлекается весь спектр методов минералогических исследований [Остроумов Г.В., 1979; Гинзбург А.И., 1985; Лыгина Т.З., 2000]. Основные задачи и ход выполнения фазового анализа представлены на рис.1. Для нерудного сырья на первое место выходит рентгенографический анализ, который базируется на следующих принципах:

- каждая фаза имеет свой дифракционный профиль, который является диагностическим;
- интенсивность характеристического отражения каждой фазы в первом приближении прямо пропорциональна ее содержанию в анализируемой пробе;

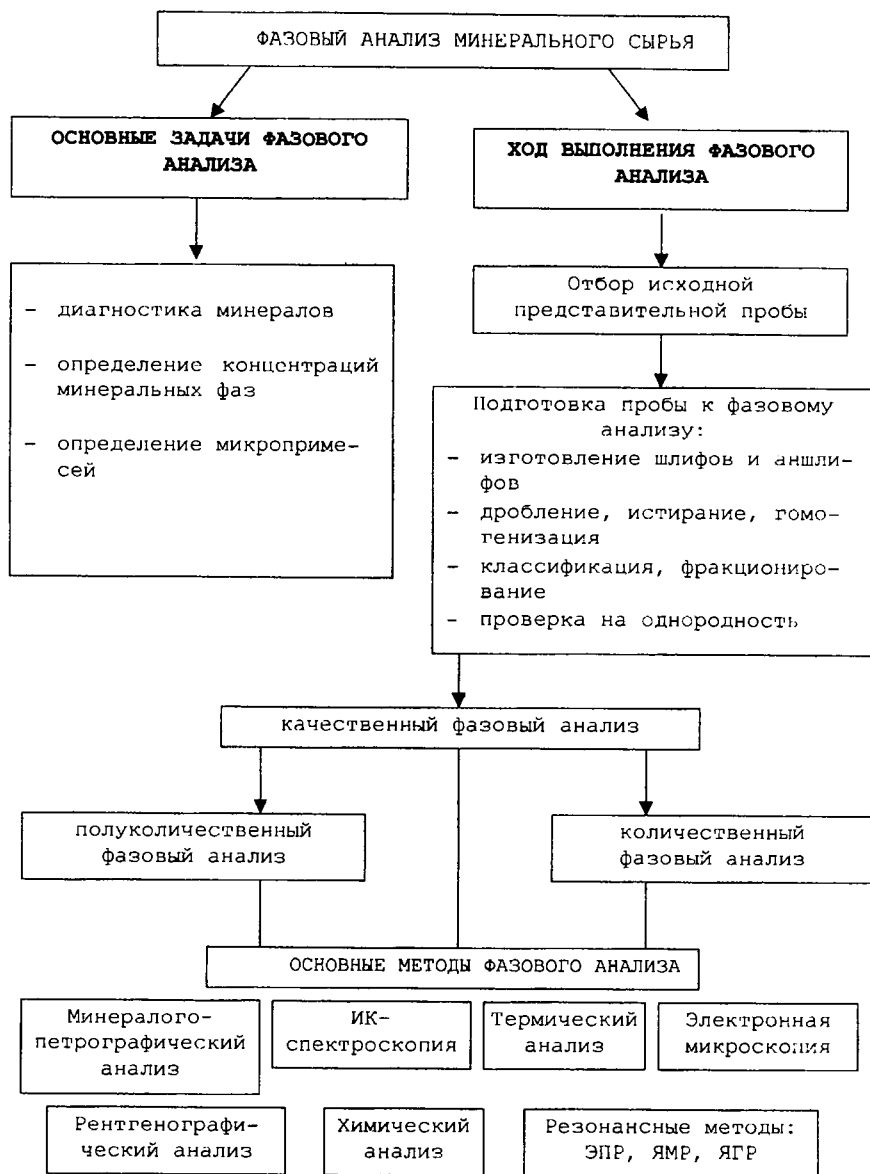


Рис.1. Фазовый анализ природных и техногенных объектов

- в многофазных системах профили отдельных фаз накладываются, в результате чего получается сложная аддитивная картина.

Количественный фазовый анализ решает различные задачи, что определяет требования к его осуществлению и полученным результатам. В ряде случаев возможна количественная диагностика одной полезной фазы, а другие оцениваются полуколичественно. Ограничения связаны не только с принципиальными, но и техническими возможностями того или иного метода. Факторы, влияющие на параметры аналитического сигнала, можно условно подразделить на три группы:

1. Связанные с пробоотбором, т.к. из средней технологической пробы или объединенной рядовой отбираются небольшие навески для фазового анализа, что может повлиять на представительность анализируемого объема материала.
2. Аналитические и аппаратно-технические, в частности пробоподготовка (дробление, истирание, термообработка, химическое воздействие и т.д.), способная изменить фазовый состав или структурное состояние отдельных минералов и, как следствие, характеристические свойства, а также возможное возникновение текстурирования кристаллитов в процессе приготовления препаратов.
3. Минералогические - матричный (влияние общего фазового и химического составов на массовый коэффициент поглощения исследуемой пробы, возможное присутствие рентгеноаморфной составляющей) и кристаллохимический (несоответствие теоретической кристаллохимической формулы и реальной, изоморфизм, наличие дефектов кристаллической структуры, дефектов переслаивания для слоистых минералов и т.д.).

Обеспечение воспроизводимости и правильности результатов достигается проведением аналитических работ по метрологически оцененным и аттестованным методикам. Согласно нормативным документам методики, используемые для анализа минерального сырья, расклассифицированы по значениям их метрологических характеристик в зависимости от погрешности результатов анализа [Методические указания НСОММИ № 27, 1994]. По критерию относительной случайной погрешности σ_r они подразделяются на количественные, приближенно количественные и качественные (нормы погрешности не устанавливаются) [Методические указания НСАМ № 74, 1997]. Экспертиза новых и усовершенствованных методик КФА, как и контроль правильности их использования проводятся в соответствии с ГОСТ-Р 8563-96, методическими указаниями НСОММИ и НСАМ. Оценка воспроизводимости и правильности результатов методики проводится с использованием СОФС. При этом сами СОФС должны быть аттестованными и утвержденными НСОММИ или НСАМ [Методические указания НСАМ № 74, 1997]. Применительно к рудам конкретных месторождений могут разрабатываться СОП, на основе которых создаются методики количественного фазового анализа, учитывающие особенности вещественного состава этих руд. В отсутствие СОФС необходимо проводить межметодный (уже аттестованными методами, методиками) или межлабораторный контроль.

В главе 2. «Теоретические основы рентгенографического количественного фазового анализа (РКФА)» рассмотрены физическая и теоретическая основа порошкового метода рентгенографии, обоснованы необходимость разложения мультиплета при исследовании сложных поликомпонентных систем на примере ЦСП и КП, описан математический формализм программ разложения мультиплета PDOS 1.1 и профильного анализа DBWS-9411.

Физической основой метода рентгеновского фазового анализа является дифракция рентгеновских лучей на кристаллической решетке вещества [Гинье А., 1961, Хейкер Д.М., 1963]. Уравнение дифракции описывается формулой Вульфа-Брегга: $2d\sin\theta = n\lambda$, где d – межплоскостное расстояние, θ – угол между рентгеновским лучом и плоскостью, λ – длина волны этого луча, n – целое число.

Все методы РКФА принципиально сводятся к определению концентрации фазы в смеси по установленной теоретически или экспериментально зависимости между интенсивностью дифракционного рефлекса J_i и содержанием фазы C_i [Зевин Л.С., 1974]. В общем случае интенсивность аналитического пика определяемой фазы является довольно сложной функцией и, кроме того, зависит и от присутствия остальных фаз в пробе. Многофазность часто ведет к перекрыванию информационных рефлексов исследуемых фаз и вместо хорошо разрешенных пиков приходится иметь дело с мультиплетом, что делает невозможным применение стандартных методик количественного анализа (методы внешнего или внутреннего стандарта, с известным коэффициентом массового поглощения и др.), использующих для расчетов интегральные интенсивности одиночных дифракционных линий или их площади [Франк-Каменецкий В.А., 1975]. Например, наличие в природных пробах различных форм кремнезема приводит к частичному или полному совпадению их основных дифракционных отражений, а также перекрыванию с рефлексами других минеральных фаз, например с цеолитом, илинистами минералами – рис.2.

Поскольку рентгеновские исследования проводились на дифрактометрическом аппаратно-вычислительном комплексе ДРОН-4-07 Санкт-Петербургского НПП «Буревестник», то в данной диссертационной работе обработка снятых дифрактограмм, вычисления интегральных интенсивностей осуществлялись с использованием программного обеспечения PDOS-1.1, входящего в состав комплекса. Предлагаемая ими программа «разложение мультиплета» основана на нелинейном методе наименьших квадратов Давидона-Флетчера-Пауэлса и аппроксимирующей функции Пирсона VII. Максимальное число линий в мультиплете не более пяти. Пример работы программы «разложение мультиплета» для образца цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения показан на рис.3.

При этом необходимо отметить, что не для всех присутствующих фаз в реальном образце полностью выполняется условие Дебая, а форма получаемого аддитивного профиля является суммой линий, чаще всего описываемых разными профильными функциями, что отличает рентгеновский мультиплет, например, от мессбауэровского. Получаемые в экспериментальных условиях брегговские

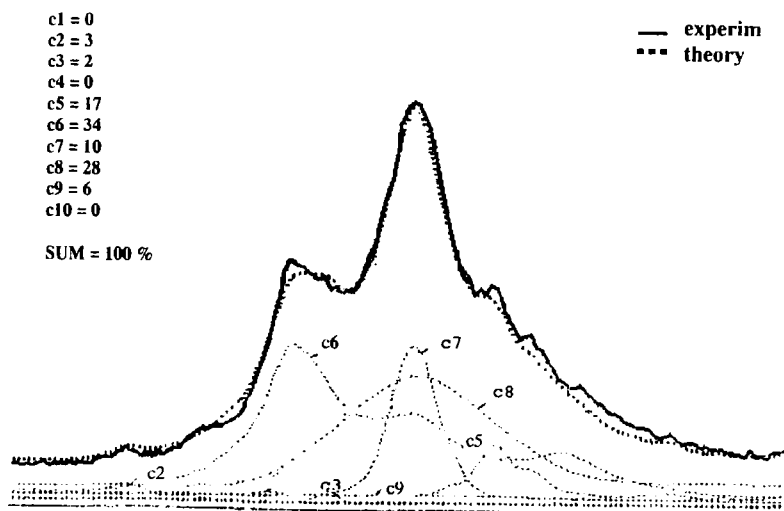


Рис.2. Графическое представление суммарного профиля природной пробы трепела «Могилев-Подольский», где c2 - слюда, c3 - кварц, c5 - цеолит, c6 - α -тридимит, c7 - α -кристобалит, c8 - опал, c9 - РАМ (содержание минералов в масс.%).

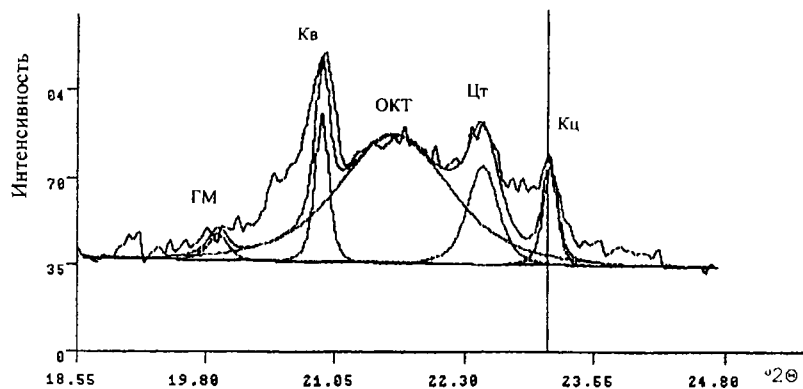


Рис.3. Пример работы программы PDOS-1.1 «разложение мультиплетта» для образца ЦСП Татарско-Шатрашанского месторождения. ГМ - глинистые минералы, Кв - кварц, ОКТ - опал-кристобалит-тридимитовая фаза, Ц - цеолит, Кц - кальцит.

дифракционные отражения проявляются в угловой дисперсии и имеют сложную форму, нередко со значительной асимметрией в распределении угловой интенсивности и существенно различающимся для каждого рефлекса функциональным характером вблизи вершины и основания. Для описания симметричного профиля используются гармонический анализ, аппроксимация полиномами или «колоколообразными» функциями, которые характеризуют угловое распределение интенсивности отражения. При этом в разных работах [Фесенко Е.Г. и др., 1986 г., Салынь А.Л., 1988, Нахмансон М.С., Фекличев В.Г., 1990] встречаются различные виды аппроксимирующих функций: функция Пирсона, лоренциан, модифицированный лоренциан, гауссиан, комбинация двух гауссианов, псевдо-фойгт-функция, являющаяся комбинацией лоренциана и гауссиана.

Использование интенсивностей дифракционного рассеяния поликристаллическим образцом в каждой точке полного дифракционного профиля для определения структурных параметров вещества впервые предложил Ритвельд [Rietveld H.M., 1967]. Преимущество полнопрофильного метода состоит в том, что разделение отражений и поиск уточняемых параметров выполняются одновременно и ошибки автоматически сказываются на всем профиле дифракционной картины. Критерием уточнения является согласование наблюдаемого экспериментального профиля с рассчитанным на основании уточненной модели структуры и найденных факторов профиля. В ходе полнопрофильного анализа автоматически получаются значения интегральных интенсивностей всех отражений независимо от степени их перекрывания на порошкограмме. При отсутствии эталонов для РКФА (например, чистого кристобалита или тридимита для кремнистых пород) единственным способом расшифровки образца является моделирование результирующего рентгенодифракционного профиля композицией линий теоретических рентгенограмм, заведомо принадлежащих искомым эталонам. Такие расчеты можно провести по программам уточнения структуры поликристаллов методом полнопрофильного анализа Ритвельда, одна из которых – DBWS-9411 [Young R.A., 1991]. Для минимизации программа использует алгоритм Ньютона-Рафсона (Newton-Raphson).

В главе 3. «Кремнистые цеолитсодержащие породы мезокайнозой Русской платформы как новый вид НПИ» приведены перечень и описание исследуемых проб ЦСП и КП, а также используемые для РКФА эталоны.

Кремнистые породы относятся к числу распространенных осадочных образований и играют заметную роль в сложении мезокайнозойских отложений платформенных и складочных областей. Это – легкие тонкопористые породы, сложенные преимущественно активным опаловым и опал-кристобалит-тридимитовым кремнеземом. Промышленные петрографические типы – опоки и трепелы (характерны глобулярные и микрозернистые выделения кремнезема), диатомиты (кремнезем слагает панцири диатомовых водорослей). Генезис таких пород – хемогенно и биохемогенноосадочный, фация эпиконтинентального мелкого моря.

Помимо собственно кремнистого вещества в сложении пород принимают участие глинистые минералы, карбонаты (кальцит), кварц, полевые шпаты. Очень часто одним из породообразующих минералов является цеолит из группы гейландита-клиноптилолита.

Разработка методических приемов для РКФА ЦСП осуществлялась на пробах, отобранных из продуктивной толщи Татарско-Шатрашанского и Городищенского месторождений республики Татарстан, как наиболее изученных. Сводный разрез продуктивной толщи ЦСП юго-запада республики Татарстан приведен на рис.4.

При изучении кремнистых пород использовались пробы опок, трепелов и диатомитов из 18 месторождений и проявлений различных районов Российской Федерации, а также Украины и Казахстана (табл.1).

В качестве эталонов использовались в данной работе как стандартные образцы фазового и элементного состава (СОФС), так и стандартные образцы предприятия (СОП), их рентгенограммы приведены на рис.5.

Таблица 1

Источники каменного материала

Месторождение, проявление	Геолор. возраст	Порода
Татарско-Шатрашанское, Татарстан	K ₂ k-st	Цеолитсодержащая карбонатно- кремнистая порода
Городищенское, Татарстан	K ₂ k-st	Цеолитсодержащая карбонатно- кремнистая порода
Зикеево, Калужская обл.	K ₂ k-st	опока
Килачево, Свердловская обл.	P ₁	опока
Фокино, Брянская обл.	K ₂ k-st	опока
Белый ключ, Ульяновская обл.	P ₁	опока
Мантулино, Оренбургская обл.	P ₁	опока
Саринское, Оренбургская обл.	P ₁	опока
Нагорное, Ульяновская обл.	K ₂	опока
Каменный Яр, Астраханская обл.	P ₁	опока
Курьинское, Челябинская обл.	P ₂	опока
Комсомольское, Казахстан	P ₁	опока
Каменноозерское, Казахстан	P ₂	опока
Эмба, Казахстан	P ₂	опока
Дабуж, Калужская обл.	K ₂ k-st	трепел
Хатынец, Орловская обл.	K ₂ km	трепел
Могилев-Подольский, Украина	K ₂ km	трепел
Атемары, Мордовия	P ₁	диатомит
Инзенское, Ульяновская обл.	P ₁	диатомит

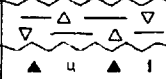

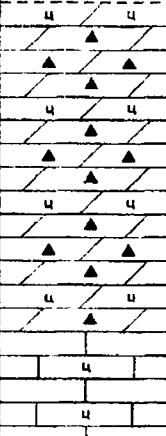
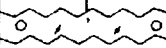
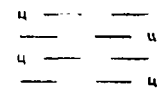
Геологический возраст		Мощность, м	Характеристика пород
Q		0,2-0,4	Почвенно-растительный слой
K_2st_2 - ср		0,0-0,5 до 3,0	Дезинтегрированная порода известково-кремнистая цеолитсодержащая с обломками цеолитсодержащих мергелей
$K_2kh - st_1$		10-15	Опока карбонатная цеолитистая и цеолитовая, мергель кремнеземистый цеолитовый
		15-20	Мергель кремнеземистый цеолитистый и цеолитовый
K_2l		0,5-0,7	Конгломерато-брекчия с галькой фосфоритов
K_2al			Глина пластичная цеолитовая

Рис.4. Сводный разрез продуктивной толщи цеолитсодержащих мергельно-кремнистых пород юго-запада Республики Татарстан.

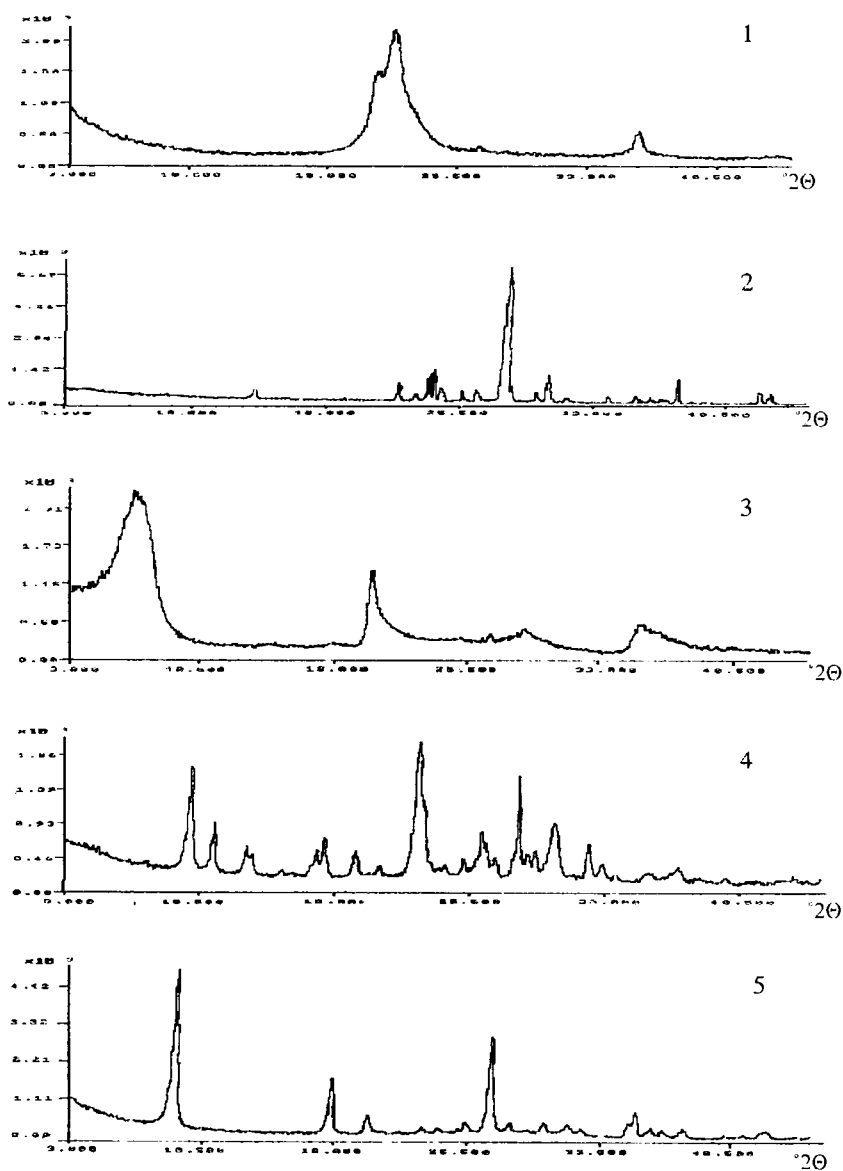


Рис.5. Дифрактограммы эталонов (ДРОН-4-07, $\text{CuK}\alpha$ -излучение)
 1. ОКТ-фаза, 2. Полевой шпат, 3. Монтмориллонит,
 4. Клиноптилолит, 5. Гидрослюда

В главе 4. «Рентгенография цеолитсодержащих пород» приведены основные рентгеновские характеристики цеолитсодержащих пород, условия эксперимента, методические приемы и их апробация, результаты метрологической аттестации методики РКФА ЦСП по наложенным рефлексам.

Рассматриваемая методика РКФА по наложенным рефлексам на примере цеолитсодержащих пород относится к количественным методам дифрактометрического анализа, проводимого по «внешнему стандарту» и предназначена для количественной оценки минерального состава поликомпонентных «бедных» (10-30% клиноптилолита) цеолитовых пород сравнительно нового геолого-промышленного типа. На основе разработанных методических приемов составлена и утверждена отраслевая инструкция НСОММИ № 44 (1995). Анализ выполняется с учетом массовых коэффициентов поглощения всех фаз. Помимо цеолита в этих породах присутствуют ОКТ-фаза, кальцит, глинистые минералы, кварц, полевые шпаты.

Эксперимент и обработка методических приемов проводились на отечественном дифрактометре общего назначения ДРОН-4-07 под управлением ПЭВМ типа IBM PC/AT и оснащенном пакетом программ PDOS-1.1, разработанным НПП «Буревестник». Для проведения стандартного рентгенографического количественного анализа цеолитов и анализа глинистой фракции использовался ДРОН-3. На дифрактограмме анализируемой пробы для количественного анализа в качестве информативного выбран интервал отражений ($18-25^\circ 2\theta$ медного излучения), в котором проявляются по одному рефлексу от каждого из минералов, частично перекрывающихся друг с другом (табл. 2, рис.3).

Таблица 2
Дифрактометрические данные отражений минералов в мультиплете

№ п/п	минерал	hkl	Положение максимума пика		Интегр. инт-ть $J_{\text{инт}}$, имп.	Полушири- на пика β , нм	Масс. коэф. поглощения μ^*
			угол $2\theta^\circ$	d , нм			
1.	монтмориллонит	020	19.88	0.447	970	0.085	32.00
	гидрослюда	020	19.98	0.444	230	0.035	42.80
2.	кварц	100	20.90	0.424	917	0.025	35.30
3.	кристобалит	101	21.70	0.409	3272	0.200	35.30
4.	клиноптилолит	004	22.40	0.397	772	0.055	39.40
5.	кальцит	102	23.20	0.385	135	0.025	75.00

Расчет содержания каждой минеральной фазы производится при помощи программы RKFA-MC2, написанной автором диссертации по формуле [Зевин Л.С., 1974]:

$$C_i = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^n \frac{S_{ji}}{\beta_{ji}}}$$

$$\beta_{ji} = \frac{J_{i0}\mu_i}{J_{j0}\mu_j}$$

где C_i - определяемая концентрация фазы i ; $S_{ji} = \frac{J_{i0}}{J_{j0}}$ - отношение аналитических интенсивностей пары дифракционных пиков; J_{i0} ,

J_{i0} - интенсивности эталонных дифракционных пиков μ_r, μ_i - массовые коэффициенты поглощения соответствующих эталонов, определяются расчетным путем.

Первым шагом по разработке и апробации методики РКФА по наложенным рефлексам было создание и исследование искусственных смесей. Эталонным материалом для них послужили образцы наиболее чистых в фазовом отношении и близких по структурным характеристикам к минералам, слагающих ЦСП. Затем были таким же образом изучены 10 представительных проб ЦСП Татарско-Шатрашанского проявления. Статистический анализ проведен согласно методическим указаниям НСАМ-НСОММИ [ВИМС, 1989] подтверждает правильность разрабатываемой методики, т.к. $t_{расч} < t_{табл}$ и расхождение с контрольными межлабораторными и химическим анализом незначимо. Фактические относительные средние квадратические отклонения содержания минералов по методике РКФА по наложенным рефлексам и запас точности удовлетворяют аналитическим измерениям количественного анализа для содержаний более 5 %. Малые количества присутствующих минералов (< 5 %) и РАМ могут быть оценены лишь полуколичественно.

■ цеолит КТУ ···○··· кальцит КТУ ···▲··· цеолит № 44 ···*··· кальцит № 44

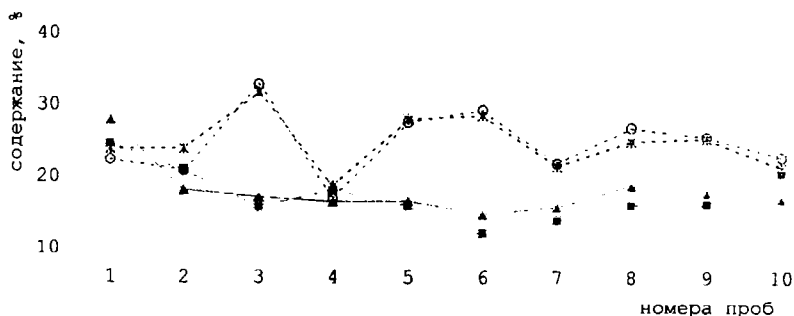


Рис. 6 Сопоставление результатов РКФА по Татарско-Шатрашанскому месторождению, полученных Казанским гос.университетом и автором [инструкция НСОММИ № 44]

В главе 5. «РКФА форм кремнезема в кремнистых породах» рассмотрены основные рентгеновские характеристики кремнистых минералов, методические приемы профильного анализа, приведены условия эксперимента и результаты апробации, контрольных межметодных и межлабораторных анализов, метрологической аттестации методики РКФА форм кремнезема кремнистых пород

Минеральный состав кремнистых пород весьма неоднороден. Активный кремнезем может быть представлен рентгеноаморфным

опалом, полуаморфными опал-кристобалит-тридимитовыми фазами (ОКТ-фазы), кристаллическими кристобалитом и кварцем. В составе глинистого компонента отмечаются смектиты, гидрослюда, смешанослойные глинистые минералы. Песчано-алевритовый материал наряду с кварцем включает полевые шпаты, карбонаты. Нередко обнаруживается примесь цеолита из группы гейландита-клиноптилолита.

Характерные признаки и изменчивость реальной структуры отдельных природных кремнистых фаз отчетливо проявляется на рентгенограммах: вид сложного дифракционного профиля, степень уширения главного пика, разрешение и относительные интенсивности его составляющих, миграция значения межплоскостного расстояния (табл.2, рис.2). Особенность состава этих пород позволяет однозначно выбрать рентгенографический анализ в качестве аналитического метода определения фазового состава на стандартной аппаратуре.

Разработанные ранее методики [Бабич Ю.В., 1983, Доливо-Добровольская Е.М., Дашенко Г.И., 1979, Carter J.R., Hatcher M.T., 1987] количественного определения содержания фаз кремнезема опираются как на стандартные приемы анализа методом внутреннего стандарта с использованием эталона, так и на некоторые специфические приемы, например, термического преобразования всей квазикристаллической опаловой массы в высокотемпературную фазу – α -кристобалит [Bareille G., Labracheirie M., Mailliet N., Latouche C., 1990], т.е. в большинстве своем они рассматривают хорошо окристаллизованные фазы, возникающие при высоких температурах. Помимо существенных затрат времени не достигается одна из главных целей анализа – определение количественных соотношений различных SiO_2 -модификаций. Во всех методиках одной из главных трудностей является перекрытие информативных рефлексов кристобалита ($d_{101} = 0.404$ нм), тридимита ($d_{200} = 0.431$ нм), кварца ($d_{100} = 0.426$ нм) и все предлагаемые приемы направлены именно на выделение каких-либо дополнительных характеристик для расчета содержания разных форм кремнезема.

Предлагаемые в данной диссертации методические приемы используют принцип Ритвельд-анализа и основаны на сопоставлении экспериментального профиля информативного участка дифрактограммы ($18-25^\circ 2\theta$ медного излучения) с теоретическим, который моделируется как суперпозиция аналитических рефлексов эталонов определяемых фаз (рис.2). Для профильного уточнения структур ОКТ-фазы использовался программный пакет DBWS-9411 [Young R.A., 1991].

Дифрактограммы для анализа снимались на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-4-07 (НПП «Буревестник»), оснащенного пакетом программ PDOS-1.1.

Моделирование производится компьютерным способом при помощи специальной программы RKFA-SM10 (разработанной автором). Программа позволяет произвести графическое построение суммарного профиля по масштабированным эталонным рентгенограммам и сопоставить его с экспериментальным. Коэффициенты масштабиро-

вания (по сути - концентрации) эталонных рентгенограмм выбираются исходя из оптимального визуального описания суммарного профиля и дифрактограммы образца. Правильность и достоверность полученного результата контролируется на первом этапе визуально при нормировке полного определения фазового состава на 100 % (рис.2).

Апробация методических приемов проведена как на искусственно составленных смесях из чистых, практически мономинеральных природных веществ - эталонов, так и на природных образцах. Погрешность рассчитана соответственно интервалам содержаний по трех-, четырехкратным перенабивкам и пересъемкам смесей. Значения погрешностей, в основном не превышают допустимые для количественного анализа. На основе разработанных методических приемов составлена и утверждена отраслевая инструкция НСОММИ № 46 (1997).

Сопоставление оценки содержания ОКТ-фазы рассматриваемым методом ПРКФА с данными, полученными по инструкции НСОММИ № 44, результатами химического анализа и внешнего межлабораторного контроля (лаборатория ВИМСа) свидетельствует о корректности предложенных методических приемов. На рис.7 приведено сопоставление содержаний SiO_2 по данным химического анализа и ОКТ-фазы по данным ПРКФА [инструкция НСОММИ № 46] для проб Татарско-Шатрашанского месторождения.

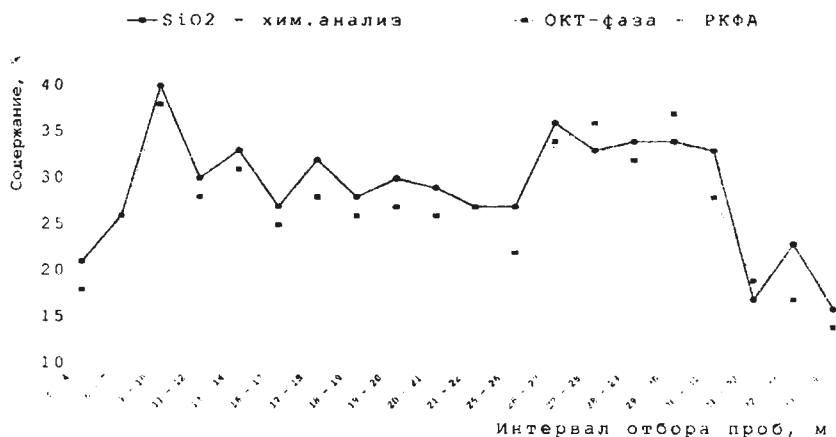


Рис.7 Сопоставление содержаний SiO_2 по данным химического анализа и ОКТ-фазы по данным ПРКФА [инструкция НСОММИ № 46] для проб Татарско-Шатрашанского месторождения.

Основные результаты и выводы

1. В результате проведенных рентгенографических исследований поликомпонентных систем цеолитсодержащих пород (ЦСП) впервые разработаны оптимальные и достоверные приемы разложения аддитивного дифракционного профиля (мультиплета) с помощью программного пакета PDOS-1.1. Это позволило получить индивидуальные интегральные интенсивности характеристических линий и оценить полный фазовый состав бедных цеолитсодержащих пород с содержанием собственно цеолита группы гейландит-клиноптилолит не более 5 - 40 %. В качестве информативного выбран интервал от 18 до 25 °2 θ медного излучения, в котором проявляются рефлексы всех составляющих компонент. Разработанный способ количественного РФА поликомпонентных ЦСП защищен патентом на изобретение № 2088907.
2. Разработан алгоритм и на его основе создана программа RKFA-MS2 для ЭВМ с учетом коэффициентов массового поглощения до 10 фаз, в том числе и при проведении рентгенографического количественного анализа в условиях перекрывающихся рефлексов.
3. На основе изучения природных образцов кремнистых пород (КП) продемонстрирована эффективность сочетания рентгеновского количественного фазового анализа и моделирования теоретических рентгеновских профилей различных структурных типов кремнезема.
4. Впервые разработаны методические основы количественного рентгенографического анализа с применением профильного Ритвельд-анализа, создан алгоритм и программа RKFA-SM10, позволяющие провести оценку соотношений полиморфных модификаций кремнезема в природных объектах, представляющих собой непрерывный ряд от рентгеноаморфной до кристаллической фазы (PAM-опал-кристобалит-тридимит-кварц).
5. Проведенные исследования природных образцов КП впервые позволили определить 5 типов дифракционных профилей, соответствующих определенным соотношениям структурных форм (квазикристаллических и кристаллических) кремнезема.
6. Проведена метрологическая оценка рентгеновских методик количественного определения минеральных фаз в ЦСП и КП.
7. Разработанные для отечественного серийного рентгенодифрактометра ДРОН-4-07 методики РФА цеолитсодержащих и кремнистых пород и созданное программное обеспечение позволяют повысить экспрессность и воспроизводимость массовых анализов, проводить количественное определение всех входящих фаз одномоментно.
8. Разработаны методические приемы, позволяющие количественно оценить содержание PAM-фазы по данным рядового рентгенографического анализа.

СПИСОК ПЕЧАТНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Экспрессная оценка полезных компонентов цеолитсодержащего сырья //Проблемы геологии твердых полезных ископаемых Поволжского региона. Казань, изд-во КГУ, 1994, С.133-137. (соавторы Волкова С.А., Лыгина Т.З.)
2. Рентгенографический количественный фазовый анализ по наложенным рефлексам на примере цеолитсодержащих пород //Инструкция НСОММИ № 44. М., 1995. (соавторы Волкова С.А., Власов В.В., Лыгина Т.З., Дрешер М.Ш.)
3. Фазовый минералогический анализ: новые возможности и перспективы изучения поликомпонентных руд //Разведка и охрана недр. 1995. № 2. С.22-24. (соавторы Власов В.В., Волкова С.А., Ивойлова Э.Х., Лыгина Т.З.)
4. Рентгенографический количественный фазовый анализ с использованием полных дифракционных спектров: возможности и ограничения //Методы аналитических и технологических исследований неметаллических полезных ископаемых.-Казань: Изд-во Казанского университета, 1999. 128 С. (соавтор Ивойлова Э.Х.)
5. Количественное определение минерального состава цеолитсодержащих природных сорбентов методом рентгеновской дифрактометрии //Заводская лаборатория, 1997, № 12, том 63, С. 26-30. (соавторы Лыгина Т.З., Власов В.В., Волкова С.А., Дрешер М.Ш.)
6. Рентгенографический количественный фазовый анализ форм кремнезема в кремнистых породах: опоках, трепелах, диатомидах //Инструкция НСОММИ № 46. М. 1997. (соавторы Лыгина Т.З., Волкова С.А., Ивойлова Э.Х., Власов В.В.)
7. Патент Российской Федерации № 2088907 на изобретение «Способ количественного рентгеновского анализа поликомпонентных цеолитсодержащих пород» //М., 1997 г.
8. Quantitative analysis of phases in zeolite bearing rocks //Collected Abstr. International conference "Powder Diffraction and Crystal Chemistry". St-Petersburg, Russia, 1994 P.38. (соавторы Volkova S.A., Lygina T.Z., Dresher M.Sh.)
9. Quantitative analysis of phases in zeolite bearing rocks //J. Zeolite. Sophia. N 3.1996. (соавторы Volkova S.A., Lygina T.Z., Dresher M.Sh.)



2 -